

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-345935

(43)Date of publication of application : 20.12.1994

(51)Int.Cl.

C08L 51/04
C08K 5/00
C08L 53/02
C08L 55/02
//(C08L 55/02
C08L 71:12)

(21)Application number : 05-140471

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 11.06.1993

(72)Inventor : NISHIHARA HAJIME
MAEDA KATSUAKI

(54) FLAME-RETARDANT, HEAT-RESISTANT AND IMPACT-RESISTANT AROMATIC VINYL RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin composition improved in flame retardancy, heat resistance, impact resistance and flow by mixing an aromatic vinyl resin with a polyphenylene ether and an organohalogen compound.

CONSTITUTION: This resin composition is obtained by mixing 100 pts. wt., in total, aromatic vinyl resin having a glass transition temperature of -30°C or below and a particle diameter of $0.1\text{--}5.0\mu\text{m}$ and selected from among a rubber-modified aromatic vinyl resin, an aromatic thermoplastic elastomer and a rubber-modified aromatic vinyl resin and a polyphenylene ether having a reduced viscosity of $0.20\text{--}0.70\text{dl/g}$ as measured in a chloroform solution} in a concentration of 0.5g/dl at 30°C with $3\text{--}15$ pts. wt. (in terms of halogen) organohalogen compound and optionally $0\text{--}30$ pts. wt. flow improver.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-345935

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 51/04	L K Y			
C 0 8 K 5/00				
C 0 8 L 53/02	L L Y			
55/02	L M F			
// (C 0 8 L 55/02				

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-140471	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成5年(1993)6月11日	(72) 発明者	西原 一 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	前田 勝昭 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 芳香族ビニル系難燃耐熱耐衝撃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】優れた難燃性を有する熱可塑性樹脂組成物を提供すること。

【構成】(A) 芳香族ビニル系樹脂、(B) ポリフェニレンエーテル、及び(C) 有機ハロゲン化合物を含有する難燃剤からなる樹脂組成物であって、該組成物中の樹脂成分〔(A)、(B)〕中の(B)ポリフェニレンエーテルが15重量%以下含有し、かつ該樹脂成分100重量部に対して、ハロゲン含量が3～15重量部であることを特徴とする芳香族ビニル系難燃耐熱耐衝撃性樹脂組成物。

【効果】従来の難燃剤を削減しても難燃性を飛躍的に向上させることが可能である。この組成物は、高度な難燃性の要求される、家電部品、OA機器部品等を始めとする広い用途分野に好適である。

(2)

特開平6-345935

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 芳香族ビニル系樹脂、(B) ポリフェニレンエーテル、及び(C) 有機ハロゲン化合物を含有する難燃剤からなる樹脂組成物であって、該組成物中の樹脂成分〔(A)、(B)〕中の(B)ポリフェニレンエーテルが15重量%以下含有し、かつ該樹脂成分100重量部に対して、ハロゲン含量が3～15重量部であることを特徴とする芳香族ビニル系難燃耐熱耐衝撃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は難燃性の優れた芳香族ビニル系樹脂組成物に関する。更に詳しくは、難燃性、耐熱性、耐衝撃性、及び流動性の優れた芳香族ビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 芳香族ビニル系樹脂は、ガラス等の無機物に比較して成形性に優れることに加え、耐衝撃性に優れていることから、自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で使用されているが、芳香族ビニル系樹脂の易燃性のためにその用途が制限されている。

【0003】 芳香族ビニル系樹脂の難燃化の方法としては、ハロゲン系、リン系、無機系の難燃剤を芳香族ビニル系樹脂に添加することが知られており、それによりある程度難燃化が達成されている。しかしながら、近年火災に対する安全性の要求がとみにクローズアップされ、家電製品、OA機器等に対する米国UL（アンダーライタズ・ラボラトリー）垂直法燃焼試験の規制が年とともに厳しくなっており、より高度の難燃化が要求されている。より高度の難燃化技術としては難燃剤を増量する方法が知られているが、元来高価な難燃剤を大量に使用することは経済的でないだけでなく有毒ガスの発生や機械的性質、耐熱性の低下を助長するために好ましくない。この為、できる限り少量の難燃剤を用いて樹脂を難燃化する手法の開発が望まれていた。

【0004】 従来、芳香族ビニル系樹脂の機械的性質、耐熱性の低下を抑制して難燃性を向上させる方法として、ポリフェニレンエーテルを添加することが知られている。例えば、ポリフェニレンエーテルと芳香族ビニル系樹脂等の熱可塑性樹脂と臭素系難燃剤との難燃性樹脂組成物（特開昭63-66261号公報）及びポリフェニレンエーテル、スチレン系樹脂、芳香族ホスフェート及び芳香族ハロゲン化合物との遅延剤重合体組成物（特開昭48-38768号公報）が開示されている。しかしながら、該公報の樹脂組成物は、ポリフェニレンエーテルが主成分であり、衝撃強度と剛性が優れているものの、成形加工流動性が著しく低く、工業的使用が狭められる。また、該公報には、特定量のポリフェニレンエーテル及び特定量のハロゲンの配合により難燃性が著しく

向上し、かつ流動性、衝撃強度及び耐熱性のバランス特性が向上することが開示されていないし、暗示さえされていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち難燃性、耐熱性、耐衝撃性、及び流動性の優れた芳香族ビニル系樹脂組成物の提供を目的とするものである。

【0006】

10 【課題を解決するための手段】 本発明者らは芳香族ビニル系樹脂の難燃性の改良技術を鋭意検討した結果、

(A) 芳香族ビニル系樹脂に対して、特定量の(B) ポリフェニレンエーテルと特定量の(C) 有機ハロゲン化合物を含有する難燃剤を組み合わせることにより、驚くべきことに耐熱性、耐衝撃性、及び流動性を保持しつつ、難燃性を飛躍的に向上させることが可能になることを見出し、本発明に到達した。

20 【0007】 即ち、本発明は、(A) 芳香族ビニル系樹脂、(B) ポリフェニレンエーテル、及び(C) 有機ハロゲン化合物を含有する難燃剤からなる樹脂組成物であって、該組成物中の樹脂成分〔(A)、(B)〕中の(B) ポリフェニレンエーテルが15重量%以下含有し、かつ該樹脂成分100重量部に対して、ハロゲン含量が3～15重量部であることを特徴とする芳香族ビニル系難燃耐熱耐衝撃性樹脂組成物を提供するものである。

30 【0008】 以下、本発明を詳しく説明する。本発明の樹脂組成物は、(A) 芳香族ビニル系樹脂と特定量の(B) ポリフェニレンエーテルと特定量の(C) 有機ハロゲン化合物を含有する難燃剤からなる。上記(A) 及び(B) 成分からなる樹脂成分は成形用樹脂組成物の主成分をなし、成形品の強度保持の役割を担うための成分であり、(C) 成分は樹脂成分に対して難燃性を付与するための成分である。

40 【0009】 ここで、(B) 成分のポリフェニレンエーテルは、耐熱性、耐衝撃性の向上剤としてだけでなく、(A) 成分の芳香族ビニル系樹脂の熱分解を抑制して(C) 難燃剤の難燃助剤として作用する。また、(B) 成分は、酸素を含有しているために、極性のある(C) 成分中の有機ハロゲン化合物と水素結合等の相互作用により、(C) 成分の分散剤または相溶化剤としても作用する。そして、樹脂成分中、(B) 成分は15重量%以下含有することが重要である。(B) 成分が15重量%を越えると、流動性が低下する。

50 【0010】 また、ハロゲン含量が樹脂成分100重量部に対して、3～15重量部であることが重要である。3重量部未満では、難燃性が低下し、一方、15重量部を越えると、衝撃強度が低下する。このように特定量のポリフェニレンエーテルと特定量のハロゲンを用いることによって初めて、難燃性を大幅に向上させることを見

(3)

特開平6-345935

3

4

出し、本発明を完成するに至った。

【0011】本発明の(A)成分は、ゴム変性芳香族ビニル樹脂、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーまたは、ゴム非変性芳香族ビニル樹脂である。本発明の上記(A)成分中のゴム変性芳香族ビニル樹脂は、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合法、塊状懸濁重合法、溶液重合法、または乳化重合法によりグラフト重合することにより得られる。

【0012】このような樹脂の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体)、AAS樹脂(アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体)、AES樹脂(アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体)等が挙げられる。ここで、前記ゴム状重合体は、ガラス転移温度(T_g)が -30°C 以下であることが必要であり、 -30°C を越えると耐衝撃性が低下する。

【0013】このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体(EPM)等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましく、衝撃強度と熱安定性の観点からブタジエン単位連鎖中に占めるシス1,4結合の割合が70重量%以上であるブタジエン系重合体であること

【0014】上記のゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族ビニル単量体とは、例えば、スチレン、パラメチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-クロロスチレン、p-プロモスチレン、2,4,5-トリプロモスチレン等の核アルキル置換スチレン、または、 α -メチルスチレン、 α -メチル-p-メチルスチレン等の α -アルキル置換スチレンであり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

【0015】また、ゴム変性芳香族ビニル樹脂の成分として必要に応じ、芳香族ビニル単量体に共重合可能な単量体成分を一種以上導入することができる。耐油性を高める必要のある場合は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。そして、ブレンド時の熔融粘度を低下させる必要のある場合は、炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に、樹脂

組成物の耐熱性を更に高める必要のある場合は、 α -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。上記ビニル芳香族単量体と共重合可能なビニル単量体の含量は、単量体混合物中、0~40重量%である。

【0016】本発明のゴム変性芳香族ビニル樹脂におけるゴム状重合体は、好ましくは5~80重量%、特に好ましくは10~50重量%、グラフト重合可能な単量体混合物は、好ましくは95~20重量%、更に好ましくは90~50重量%の範囲にある。この範囲外では、目的とする樹脂組成物の耐衝撃性と剛性のバランスが取れなくなる。更には、スチレン系重合体のゴム粒子径は、0.1~5.0 μm が好ましく、特に0.2~3.0 μm が好適である。上記範囲内では、衝撃強度が向上する。

【0017】上記芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーは、芳香族ビニル単位と共役ジエン単位からなるブロック共重合体、または上記共役ジエン単位部分が水素添加されたブロック共重合体である。上記ブロック共重合体を構成する芳香族ビニル単量体は、(A)成分の説明において記載した芳香族ビニル単量体であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

【0018】また、上記ブロック共重合体を構成する共役ジエン単量体は、1,3-ブタジエン、イソブレン等を挙げることができる。そして、ブロック共重合体のブロック構造は、芳香族ビニル単位からなる重合体ブロックをSで表示し、共役ジエン及び/またはその水素添加された単位からなる重合体ブロックをBで表示する場合、SB、S(BS) n 、(但し、 n は1~3の整数)、S(BSB) n 、(但し、 n は1~2の整数)のリニアブロック共重合体や、(SB) n X(但し、 n は3~6の整数。Xは四塩化ケイ素、四塩化スズ、ポリエポキシ化合物等のカップリング剤残基。)で表示される、B部分を結合中心とする星状(スター)ブロック共重合体であることが好ましい。なかでもSBの2型、SBSの3型、BSBの4型のリニアブロック共重合体が好ましい。

【0019】一方、ゴム非変性芳香族ビニル樹脂は、上記ゴム変性芳香族ビニル樹脂において、ゴム成分を含有しない芳香族ビニル樹脂である。本発明の(B)成分のポリフェニレンエーテル(以下PPEと略称する。)は、下記式で示される結合単位からなる単独重合体及び/又は共重合体である。

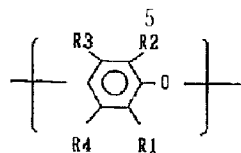
【0020】

【化1】

50

(4)

特開平6-345935



【0021】但し、R1、R2、R3、R4は、それぞれ水素、炭化水素、または置換炭化水素基からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なっているもよい。このPPEの具体的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でも、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が好ましい。かかるPPEの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3,306,874号明細書記載の方法による第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば、2,6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3,306,875号明細書、米国特許第3,257,357号明細書、米国特許第3,257,358号明細書、及び特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報に記載された方法で容易に製造できる。本発明にて用いる上記PPEの還元粘度(0.5g/dl、クロロホルム溶液、30°C測定)は、0.20~0.70dl/gの範囲にあることが好ましく、0.30~0.60dl/gの範囲にあることがより好ましい。PPEの還元粘度に関する上記要件を満たすための手段としては、前記PPEの製造の際の触媒量の調整などを挙げることができる。

【0022】本発明の(C)成分の有機ハロゲン化合物を含有する難燃剤は、ハロゲン系難燃剤を必須成分とし、必要に応じてリン系、無機系難燃剤または、難燃助剤を含有する。上記ハロゲン系難燃剤は、芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化エポキシ樹脂、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化芳香族ビニル系重合体、ハロゲン化シアヌレート樹脂、ハロゲン化ポリフェニレンエーテル、フッ素系樹脂等であり、具体的には、デカブロモジフェニルオキサイド、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールAのオリゴマー、ブロム化ビスフェノール系エポキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系ポリカーボネート、ブロム化ポリスチレン、ブロム化架橋ポリスチレン、ブロム化ポリフェニレンオキサイド、ポリジブロムフェニレンオキサイド、デカブロムジフェニルオキサイドビスフェノール縮合物、エチレンビステトラブロムフタルイミド及び含ハロゲンリン酸エステル等である。

【0023】ここで、流動性の向上効果及び(B)成分のポリフェニレンエーテルの存在下での分散性の効果の観点から、特にブロム化ビスフェノール系エポキシ樹脂

6

が好ましい。(C)成分中のリン系難燃剤は、①有機リン化合物、②赤リン、③無機系リン酸塩等である。

【0024】上記①有機リン化合物は、例えば、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等である。より具体的には、トリフェニルフォスフェート、メチルネオペンチルフォスファイト、ヘンタエリスリトールジエチルジフォスファイト、メチルネオペンチルフォスフォネート、フェニルネオペンチルフォスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジフォスフェート、ジシクロペンチルハイポジフォスフェート、ジネオペンチルハイポフォスファイト、フェニルピロカテコールフォスファイト、エチルピロカテコールフォスフェート、ジピロカテコールハイポジフォスフェートである。

【0025】ここで特にヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルが流動性、耐熱性、耐衝撃性のバランス上、好ましく、上記ヒドロキシル基を含有していない有機リン化合物と併用してもよい。また、本発明において使用する上記②赤リンは、一般の赤リンの他に、その表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンよりえらばれる金属水酸化物の被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び熱硬化性樹脂よりなる被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の液膜の上に熱硬化性樹脂の被膜で二重に被覆処理されたものなどである。

【0026】本発明において使用する上記③無機系リン酸塩は、ポリリン酸アンモニウムが代表的である。

(C)成分中の無機系難燃剤は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、ムーカルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、酸化マグネシウム、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化アンチモン、赤リン等である。これらは、1種でも2種以上を併用してもよい。この中で特に、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトからなる群から選ばれたものが難燃効果が良く、経済的にも有利である。

【0027】(C)成分中の難燃助剤は、トリアジン骨格含有化合物、三酸化アンチモン、酸化銅、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化鉄、酸化マンガ、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化チタン等の金属酸化物や、ポリオルガノシロキサン等のシリコーン

(5)

特開平6-345935

7

樹脂等である。ここで、リン系難燃剤の難燃助剤としては、特に上記トリアジン骨格含有化合物が好ましい。その具体例としては、メラミン、メラム、メロン、メラミンシアヌレート、サクシノグアナミン、アジボグアナミン、メチルグルタログアナミン、リン酸メラミン、メラミン樹脂、BTレジン等を挙げることができるが、特に耐揮発性の観点からメラミンシアヌレートが好ましい。

【0028】本発明の樹脂組成物に更に流動性を付与することが必要な場合は、(D)流動性向上剤を配合することができる。上記(D)成分は、芳香族ビニル単位とアクリル酸エステル単位からなる共重合樹脂、リン酸エステル、脂肪族炭化水素、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸アルコール、金属石鹸から選ばれる一種または二種以上の流動性向上剤である。

【0029】上記共重合樹脂の芳香族ビニル単位は、

(A)成分の説明において示した芳香族ビニル単位であり、アクリル酸エステル単位は、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等の炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルである。ここで、共重合樹脂中のアクリル酸エステル単位の含量は、3~40重量%が好ましく、更には、5~20重量%が好適である。また、上記共重合樹脂の分子量の指標である溶液粘度(樹脂10重量%のMEK溶液、測定温度25℃)が、2~10cP(センチポアズ)であることが好ましい。溶液粘度が2cP未満では、衝撃強度の低下が著しく、一方、10cPを越えると流動性の向上効果が低下する。

【0030】(D)成分中のリン酸エステルは、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、フェニルネオペンチルフォスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジフォスフェート、ジシクロペンチルハイポジフォスフェート、エチルピロカテコールフォスフェート、ジピロカテコールハイポジフォスフェート、レゾルシニルジフェニルフォスフェート、レゾルシンビスジフェニルフォスフェート等である。

【0031】(D)成分中の脂肪族炭化水素系加工助剤は、流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、ポリオレフィンワックス、合成パラフィン、及びこれらの部分酸化物、あるいはフッ化物、塩化物等である。(D)成分中の高級脂肪酸は、カプロン酸、ヘキサデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、フェニルステアリン酸、フェロン酸等の飽和脂肪酸、及びリシノール酸、リシンペライジン酸、9-オキシ12オクタデセン酸等の不飽和脂肪酸等である。

【0032】(D)成分中の高級脂肪酸エステルは、フェニルステアリン酸メチル、フェニルステアリン酸ブチル等の脂肪酸の1価アルコールエステル、及びフタル酸ジフェニルステアリンのフタル酸ジエステル等の多塩基酸の1価アルコールエステルであり、さらに、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソル

8

ビタンモノオレート、ソルビタンセスキオレート、ソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等のソルビタンエステル、ステアリン酸モノグリセライド、オレイン酸モノグリセライド、カプリン酸モノグリセライド、ベヘニン酸モノグリセライド等のグリセリン単量体の脂肪酸エステル、ポリグリセリンステアリン酸エステル、ポリグリセリンオレイン酸エステル、ポリグリセリンラウリン酸エステル等のポリグリセリンの脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレート等のポリアルキレンエーテルユニットを有する脂肪酸エステル、及びネオペンチルポリオールジステアリン酸エステル等のネオペンチルポリオール脂肪酸エステル等である。

【0033】(D)成分中の高級脂肪酸アミドは、フェニルステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチロールベヘン酸アミド等の飽和脂肪酸のモノアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、及びヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等のN, N'-2置換モノアミド等であり、さらに、メチレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド、及びm-キシリレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド等の芳香族系ビスアミドである。

【0034】(D)成分中の高級脂肪酸アルコールは、ステアリンアルコールやセチルアルコール等の1価のアルコール、ソルビトールやマンニトール等の多価アルコール、及びポリオキシエチレンデシルアミン、ポリオキシエチレンボクタデシルアミン等であり、さらに、ポリオキシエチレンアリル化エーテル等のポリアルキレンエーテルユニットを有するアリル化エーテル、及びポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリドデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリンエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエピクロルヒドリンエーテル、ポリオキシエチレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシエチレンエチレングリコール、ポリオキシプロピレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテル等のポリアルキレンエーテルユニット

(6)

特開平6-345935

9

10

を有する2価アルコールである。

【0035】(D)成分中の金属石鹸は、上記ステアリン酸等の高級脂肪酸の、バリウムやカルシウムや亜鉛やアルミニウムやマグネシウム等の金属塩である。本発明の樹脂組成物は、(A)及び(B)成分からなる樹脂成分100重量部に対して、ハロゲン含量が3~15重量部になるように、(C)有機リン化合物を配合し、更に必要に応じて(D)流動性向上剤を0~30重量部配合することが好ましい。ここで上記範囲内では、成形加工性(流動性)、難燃性、耐衝撃性及び耐熱性のバランス特性が優れている。

【0036】本発明の樹脂組成物は、上記各成分を市販の単軸押出機あるいは、二軸押出機などで例えば熔融混練することにより得られるが、その際にヒンダードフェノール等の酸化防止剤、ベンゾトリアゾールやヒンダードアミン等の紫外線吸収剤、錫系熱安定剤、その他の無機系やハロゲン系難燃剤、ステアリン酸やステアリン酸亜鉛等の滑剤、充填剤、ガラス繊維等の補強剤、染料や顔料等の着色剤等を必要に応じて添加することができる。

【0037】このようにして得られた本発明の組成物を例えば、射出成形機または押出成形することにより、成形加工性(流動性)、難燃性、耐熱性及び耐衝撃性の優れた成形品が得られる。

【0038】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。尚、実施例、比較例における測定は、以下の方法もしくは測定機を用いて行なった。

【0039】(1)ゴム重量平均粒子径

ゴム変性スチレン系樹脂の重量平均粒子径は、樹脂組成物の超薄切片法により撮影した透過型電子顕微鏡写真中のブタジエン系重合体粒子径を求め、次式により算出する。

$$\text{重量平均粒子径} = \sum N_i \cdot D_i^4 / \sum N_i \cdot D_i^3$$

(ここで N_i は、粒子が D_i であるブタジエン系重合体粒子の個数である。)

(2)還元粘度 η_{SP}/C

ゴム変性スチレン系樹脂1gにメチルエチルケトン18mlとメタノール2mlの混合溶媒を加え、25℃で2時間振とうし、5℃、18000rpmで30分間遠心分離する。上澄み液を取り出しメタノールで樹脂分を析出させた後、乾燥した。

【0040】このようにして得られた樹脂0.1gをトルエンに溶解し、濃度0.5g/dlの溶液とし、この溶液10mlをキャノンフェンスケ型粘度計に入れ、30℃でこの溶液流下秒数 t_1 を測定した。一方、別に同じ粘度計で純トルエンの流下秒数 t_0 を測定し、以下の数式により算出した。

$$\eta_{SP}/C = (t_1 / t_0 - 1) / C \quad (C: \text{ポリ}$$

マー濃度 g/dl)

一方、(B)成分のPPEの還元粘度 η_{SP}/c については、0.1gをクロロホルムに溶解し、濃度0.5g/dlの溶液とし、上記と同様に測定した。

【0041】(3)(D)成分〔共重合樹脂〕の溶液粘度

(D)成分の共重合樹脂をメチルエチルケトン(MEK)に溶解して10重量%樹脂溶液を作製する。次いで、この溶液10mlを粘度計に入れ、25℃の恒温槽中で落下秒数 t_1 を測定した。一方、既に粘度が既知の粘度計校正用標準液(JIS Z8809-1978に基づき作製)を用いて上記と同様の操作で落下秒数 t_0 を求め、以下の数式により粘度管係数 K を算出し、ポリマー溶液の落下秒数と粘度管係数 K との積から溶液粘度を得た。単位はセンチポアズ(cP)。

$$\text{【0042】粘度管係数 } K = (\eta_0 d) / (t_0 d_0)$$

η_0 : 標準液の25℃における粘度(cP)

t_0 : 標準液の25℃における落下時間(sec)

d : 10重量%のポリマー溶液の密度(g/cm³)

d_0 : 標準液の25℃における密度(g/cm³)

(4)アイゾット衝撃強さ

ASTM-D256に準拠した方法で23℃で測定した。(Vノッチ、1/8インチ試験片)

(5)ビカット軟化温度

ASTM-D1525に準拠した方法で測定し、耐熱性の尺度とした。

【0043】(6)メルトフローレート(MFR)

流動性の指標でASTM-D1238に準拠した方法で測定した。荷重5kg、熔融温度200℃の条件で10分間あたりの押出量(g/10分)から求めた。

(7)難燃性

UL-94に準拠したVB(Vertical Burning)法により評価した。(1/8インチ試験片)

(8)熱分解挙動(熱重量天秤試験)

島津熱分析装置DT-40を用いて、空気気流下、10℃/分で550℃まで昇温し、熱分解挙動を測定した。

【0044】ここで、熱分解開始温度を、急激に重量減少が始まる変極点とする。一方、樹脂成分の分解速度を、分解開始温度と、それ以後の重量減少が緩慢になる温度との間の温度領域における、難燃剤等の添加剤を除いた純粋な樹脂成分の1℃当たりの重量減少とする。

(9)ガラス転移温度 T_g

示差走査熱量測定法(DSC)によって行った。具体的には、島津熱分析装置DT-40を用いて、5mgの試料を窒素気流下、10℃/分で昇温し測定した。又、相溶性の判定は、樹脂成分の T_g と組成物の T_g との差 ΔT_g により行った。即ち、 ΔT_g の大きい方が樹脂成分と難燃剤成分との相互作用が大きく、相溶性が優れている。

【0045】実施例、比較例で用いる各成分は以下のもの

(7)

特開平6-345935

11

12

のを用いた。

(イ) ゴム変性芳香族ビニル樹脂 (A成分)

① ゴム変性芳香族ビニル樹脂 (HIPS-1)

ポリブタジエン (シス1, 4結合/トランス1, 4結合/ビニル1, 2結合重量比=33/49/18)/ポリスチレン=10/90 (重量比)、ゴムの重量平均粒子径 2.0 μm 、還元粘度 η_{sp}/c 0.75 dl/g であるゴム変性芳香族ビニル樹脂 (旭化成工業 (株) 製 HIPS-1 と称する) を用いた。

【0046】② ゴム変性芳香族ビニル樹脂 (HIPS-2)

ポリブタジエン (シス1, 4結合/トランス1, 4結合/ビニル1, 2結合重量比=95/2/3)/ポリスチレン=12.3/87.7 (重量比)、ゴムの重量平均粒子径 1.3 μm 、還元粘度 η_{sp}/c 0.79 dl/g であるゴム変性芳香族ビニル樹脂 (旭化成工業 (株) 製 HIPS-2 と称する) を用いた。

【0047】③ 芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー (TPE)

市販のスチレン系熱可塑性エラストマー [スチレン/ブタジエンブロックコポリマー (40/60重量比) 旭化成工業 (株) 製] を用いた。 (TPE と称する)

④ ゴム非変性芳香族ビニル樹脂 [ポリスチレン (GPPS)]

市販のポリスチレン (重量平均分子量27万、数平均分子量12万) [(旭化成工業 (株) 製) (以後、GPPS と称する)] を用いた。

【0048】(ロ) ポリフェニレンエーテル (PPE: B成分) の製造

酸素吹き込み口を反応機底部に有し、内部に冷却用コイル、攪拌羽根を有するステンレス製反応機の内部を窒素*

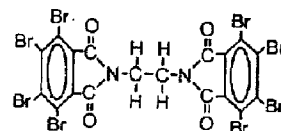
*で充分置換したのち、臭化第2銅54.8g、ジ-n-ブチルアミン1110g、及びトルエン20リットル、n-ブタノール16リットル、メタノール4リットルの混合溶媒に2, 6-キシレノール8.75kgを溶解して反応機に仕込んだ。攪拌しながら反応機内部に酸素を吹き込み続け、内温を30℃に制御しながら180分間重合を行った。重合終了後、析出したポリマーを濾別した。これにメタノール/塩酸混合液を添加し、ポリマー中の残存触媒を分解し、さらにメタノールを用いて充分洗浄した後乾燥し、粉末状のポリフェニレンエーテルを得た (PPE と称する)。還元粘度 η_{sp} は0.55 dl/g であった。

【0049】(ハ) 難燃剤 (C成分)

① エチレンビステトラプロモフタルイミド (FR-1)
市販の臭素系難燃剤 [Ethyl Chemicals 社製 商品名 Saytex BT-93 (臭素含量67重量%) (FR-1 と称する)] を用いた。

【0050】

【化2】

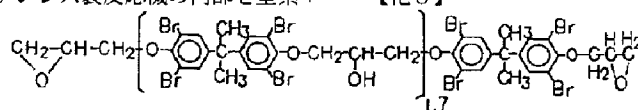


【0051】② テトラプロモビスフェノールAエポキシオリゴマー (FR-2)

市販の臭素系難燃剤 [東都化成 (株) 製 分子量 1600 商品名 YDB-408 (臭素含量51重量%) (FR-2 と称する)] を用いた。

【0052】

【化3】



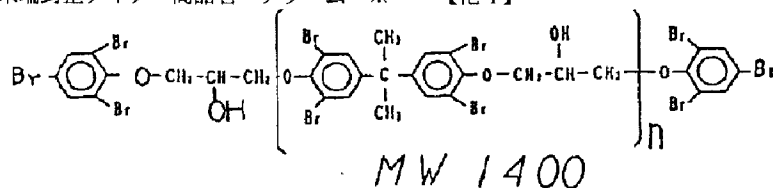
【0053】③ 変性テトラプロモビスフェノールAエポキシオリゴマー (FR-3)

市販の臭素系難燃剤 [大日本インキ化学工業 (株) 製 分子量 1400 末端封止タイプ 商品名 プラーム ※

※ EC-14 (臭素含量59重量%) (FR-3 と称する)] を用いた。

【0054】

【化4】



【0055】④ ブロム化リン酸エステル (FR-4)

市販の臭素系難燃剤として、トリス (トリプロモネオペンチル) フォスフェート [大八化学工業 (株) 製 商品名 CR900 (臭素含量71重量%) (FR-4 と称する)] を用いた。

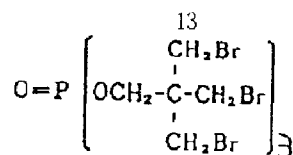
【0056】

【化5】

(8)

特開平6-345935

14



【0057】⑤三酸化アンチモン（FR-5）

難燃助剤として、市販の三酸化アンチモン〔同和鉱業（株）製 商品名 Antimony Bloom 100A（FR-5と称する）〕を用いた。

（二）流動性向上剤（D成分）

①リン酸エステル（トリフェニルフォスフェート：TPP）

市販の芳香族リン酸エステル〔大八化学工業（株）製、商品名 TPP（TPPと称する）〕を用いた。

【0058】②流動パラフィン（MO）

市販の流動パラフィンを用いた。（MOと称する）

③共重合樹脂（BAS）

アクリル酸ブチル 13.6重量部、スチレン 66.4重量部、エチルベンゼン 20重量部、連鎖移動剤としてt-ドデシルメルカプタン 0.15重量部、及び開始剤として、1,1-ビス（t-ブチルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン 0.03重量部の混合液を1.2リットル/時間の速度で容量2.1リットルの完全混合型反応器に連続的に供給し140℃で重合を行なった。重合液は連続してベント付き押出機に導かれ、260℃、40 Torrの条件下で未反応モノマー及び溶媒を除去し、ポリマーを連続して冷却固化し、粒子状の共重合樹脂（BASと称する）を得た。これは溶液粘度が2.7cPであり、樹脂組成が、アクリル酸ブチル単位14重量%、スチレン単位86重量%であった。（樹脂組成比はプロトン攪磁気共鳴スペクトル法による。）

【0059】

【実施例 1～4 比較例 1～6】HIPS-1/GPPS/PPE/FR-1/FR-5/TPPを、表1記載の重量比（臭素含量/FR-5=67/33一定）で機械的に混合し、東洋精機製作所製ラボプラストミルを用いて、熔融温度250℃、回転数50rpmで7分間熔融した。但し、PPEの熔融温度が高いので、まずGPPS/PPEを300℃で熔融した後、それを用いて残りの成分を上記の条件で熔融した。

【0060】このようにして得られた樹脂組成物から加熱プレスにより1/8インチ厚の試験片を作製し、ピカット軟化温度、アイゾット衝撃強さ、MFR及び難燃性の評価を行なった。表1及び図1にその結果を示す。図1には、樹脂成分中にPPEが存在、または存在しない組成物（実施例1または比較例1）の熱分解挙動を示した。熱分解温度は、それぞれ、336℃、333℃であり、一方、樹脂成分の分解速度は、それぞれ、0.73、0.95重量%/℃である。従って、PPEが存在

すると、芳香族ビニル系樹脂の熱分解が抑制され、難燃性が向上することが分かる。

【0061】

【実施例 1、2、5～8 比較例 2、4、7】樹脂成分中にPPEが存在、または存在しない組成物において、難燃剤（FR-1/FR-5）の添加量依存性を検討した。HIPS-1/GPPS/PPE/FR-1/FR-5/TPPを、表2記載の重量比（臭素含量/FR-5=67/33一定）に変更すること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表2及び図2にその結果を示す。

【0062】表2及び図2によると、樹脂成分中にPPEが存在する組成物においては、難燃剤の添加量を低下しても、難燃性の低下が緩慢であることが分かる。

【0063】

【実施例 9～11 比較例 8～10】樹脂成分中にPPEが存在、または存在しない組成物において、難燃剤（FR-2/FR-5）の添加量依存性を検討した。HIPS-2/GPPS/PPE/FR-2/FR-5/TPPまたはBASを、表3記載の重量比（臭素含量/FR-5=67/33一定）に変更すること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表3、図3、図4及び図5にその結果を示す。

【0064】表3及び図3によると、樹脂成分中にPPEが存在する組成物においては、難燃剤の添加量を低下しても、難燃性の低下が緩慢であることが分かる。また、図4の光学顕微鏡写真によると、樹脂成分中にPPEが存在、または存在しない組成物（実施例9、比較例8）の難燃剤の分散性は、PPEが存在している組成物の方が、良好であることが分かる。特に、5μm以上の難燃剤粒子数は、それぞれ165、518個/mm²であり、PPEは、難燃剤の相溶化剤として作用していることが推察される。

【0065】そして、図5のDSC法によるガラス転移温度（Tg）の測定結果から、樹脂成分としてHIPS-2を用いた組成物（比較例8）のTgと、HIPS-2のTgとの差ΔTgが7.3℃であるのに対して、樹脂成分としてHIPS-2/PPE（実施例9）を用いた場合のΔTgは10.5℃であることが分かる。この事実から、難燃剤（FR-2）添加によるTgのシフトはPPEが存在した組成物の方が大きく、PPEと難燃剤（FR-2）との相互作用が示唆される。

【0066】以上の結果から、PPEは、スチレン系樹脂の熱分解を抑制し、かつ臭素置換エポキシ系難燃剤の水酸基またはエポキシ基と、PPEの酸素との水素結合等の相互作用により相溶化剤として作用し、この二つの効果により、難燃性の向上効果が発現することが判明した。

【0067】

【実施例 12～14 比較例 11】HIPS-2/

50

(9)

特開平6-345935

15

16

GPPS/TPE/PPE/FR-3/FR-4/FR * 示す。

-5/MOを、表4記載の重量比に変更すること以外、【0068】

実施例1と同一の実験を繰り返した。表4にその結果を* 【表1】

例	(A) 芳香族ビニル樹脂		(B) ポリフェニレンエーテル PPE	(C) 難燃剤			(D) 流動性向上剤 TPP	燃焼性 1/8 インチ			MFR g/10分	アイソット面線強さ kg/cm ²	ピカット軟化温度 °C
	ゴム改質 HIPS-1	ゴム非変性 GPPS		有機ハロゲン添加量	FR-1 臭素重量%	難燃剤 FR-5		相対時間 (秒)	火種の炎下	UL 94 判定			
実施例 1	85.7	4.3	10				0	3.1	10.0	無	0.6	5.2	114.9
比較例 1	100	0	0					17.4	35.1	有	2.0	6.4	106.4
実施例 2	85.7	4.3	10					3.9	10.0	無	1.2	4.9	105.6
比較例 2	100	0	0					17.3	46.4	有	3.9	5.4	96.6
実施例 3	78.6	6.4	15					1.2	3.1	無	0.7	5.0	109.9
比較例 3	71.4	8.6	20					0.5	2.1	無	0.1以下	6.1	113.2
実施例 4	92.9	2.1	5					0.4	1.2	無	2.9	3.7	98.9
比較例 4	100	0	0					7.0	17.2	有	4.2	4.5	96.2
比較例 5	92.9	2.1	5					45.1	80.3	有	2.8	6.0	98.8
比較例 6				2.98	2	0.99		1.5	2.1	無	2.9	1以下	98.6
				25.36	17	8.45							

* HB : UL-94VB法において、V-0、V-1、V-2のいずれのランクンにも該当しないことを示す。

【0069】

【表2】

(10)

特開平6-345935

17

18

例	(A) 芳香族ビニル樹脂		(B) ポリフェニレンエーテル PPE	(C) 難燃剤			(D) 流動性向上剤 TPP	燃焼性			1/8 インチ	MFR g/10 分	アイソット衝撃強 ぜ kgcm/cm	ビカッ ト軟化温度 ℃
	芳香族 MPS-1	ゴム非変 性 GPS		有機ハロゲン 添加量	FR-1 重量%	難燃剤 FR-5		平均	最大	火種 の 滴下				
実施例 2				11.25	7.54	3.75	3.4	3.9	10.0	無	V-0	1.2	4.9	105.6
実施例 5	85.7	4.3	10	13.5	9.05	4.5	4.0	0.8	2.7	無	V-0	1.5	4.5	103.1
実施例 6				15.0	10.05	5.0	4.5	0.5	1.0	無	V-0	1.5	4.3	103.6
比較例 2				11.25	7.54	3.75	3.4	17.3	46.4	有	HB*	3.0	5.4	96.6
比較例 4	100	0	0	13.5	9.05	4.5	4.0	7.0	17.2	有	V-2	4.2	4.5	96.2
比較例 7				15.0	10.05	5.0	4.5	1.3	2.1	無	V-0	4.0	4.4	94.5
実施例 1				11.25	7.54	3.75		3.1	10.0	無	V-0	0.6	5.2	114.9
実施例 8	85.7	4.3	10	13.5	9.05	4.5	0	1.0	2.4	無	V-0	0.6	4.7	115.6
実施例 9				15.0	10.05	5.0		1.1	3.2	無	V-0	0.6	4.4	115.6

* HB : UL-94 VB法において、V-0、V-1、V-2のいずれのランクにも該当しないことを示す。

【0070】

【表3】

19

例	(A) 芳香族ビニル樹脂		(B) ポリフェニレンエーテル PPE	(C) 難燃剤			(D) 流動性向上剤(共重合樹脂) BAS	燃焼性		1/8 インチ		MFR	アイソット衝撃強さ	ビカト軟化温度
	ゴム変性 HIPS-2	ゴム非変性 GPPS		有機ハロゲン	FR-2	難燃剤		平均	最大	火種の初下	UL 94 判定	g/10 分	kgcm/cm	℃
				添加量	重量%	FR-5								
実施例 9	85.7	4.3	10					2.4	8.4	無	V-0	1.5	8.5	109.4
比較例 8	100	0	0	19.71	10.05	4.95	0	26.3	48.2	有	HB*	3.9	6.0	100.7
比較例 9	90	0	0				10	6.4	22.3	無	V-1	10.6	3.3	96.3
実施例 10	85.7	4.3	10				0	2.5	9.7	無	V-0	1.9	7.5	108.6
比較例 10	100	0	0	18.63	9.5	4.68	0	40.3	74.7	有	HB*	5.1	6.3	100.7
実施例 11	77.1	3.9	9	17.65	9.0	4.43	10	2.6	10.0	無	V-0	3.4	5.8	106.1

* HB : UL-94VB法において、V-0、V-1、V-2のいずれのランクにも該当しないことを示す。

【0071】

【表4】

(11)

特開平6-345935

20

例	(A) 芳香族ビニル樹脂			(B) ポリフェニレンエーテル PPE	(C) 難燃剤			(D) 流動性向上剤 MO	燃焼性			1/8 インチ	MFR g/10分	アイソット衝撃強さ kgcm/cm	ビカト軟化温度 °C
	ゴム変性 HIPS-2	ゴム非変性 GPPS	熱可塑性 TPE		有機ハロゲン添加量	難燃剤 FR-5	平均		最大	火種の初下	UL 94 判定				
比較例 11	47.5	47.5	5	0					7.2	11.5	無	V-1	10.1	8.6	96.8
実施例 12	45	45	5	5	PR-3/PR-4 = 9/2			5	2.3	6.8	無	V-0	6.3	9.1	100.1
実施例 13	43	43	5	9					2.2	4.9	無	V-0	3.1	10.0	103.4
実施例 14	41	41	5	13					1.3	3.1	無	V-0	1.2	11.1	108.2

【0072】

【発明の効果】本発明の組成物は、従来の難燃剤を削減しても、高度な難燃性を有し、かつ、流動性、耐熱性、及び耐衝撃性の優れた樹脂組成物である。この組成物は、家電部品、OA機器部品等に好適であり、これら産業界に果たす役割は大きい。

50 【図面の簡単な説明】

(12)

特開平6-345935

21

【図1】実施例1（樹脂成分HIPS-1/PPE=90/10）と比較例1（樹脂成分HIPS-1）の樹脂組成物の熱分解挙動を示した図である。縦軸及び横軸は、それぞれ、組成物の重量及び温度を示す。

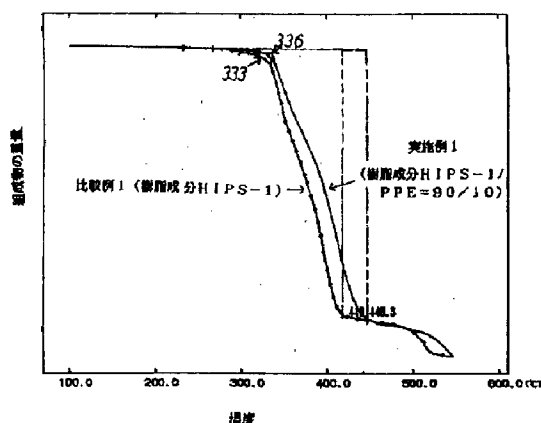
【図2】樹脂成分中にPPEが存在、または存在しない組成物において、難燃剤（FR-1/FR-3）の添加量依存性を示した図である。縦軸及び横軸は、それぞれ、UL-94V法における燃焼性試験の消炎時間、樹脂成分100重量部に対する、FR-1の臭素重量%を示す。

【図3】樹脂成分中にPPEが存在、または存在しない組成物において、難燃剤（FR-2/FR-3）の添加量依存性を示した図である。縦軸及び横軸は、それぞれ、UL-94V法における燃焼性試験の消炎時間、樹脂成分100重量部に対する、FR-2の臭素重量%を示す。

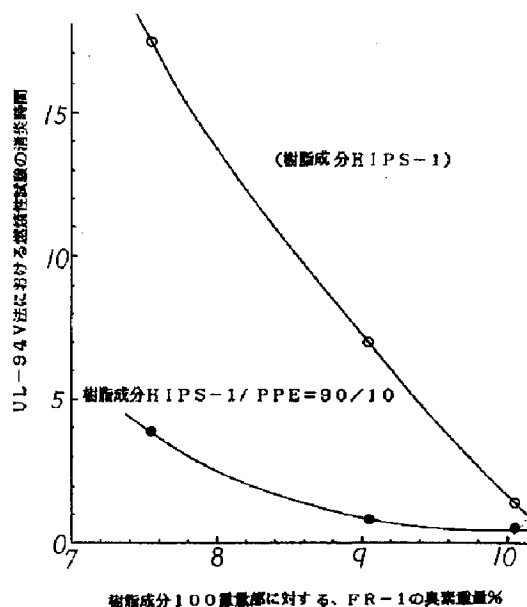
【図4】樹脂成分中にPPEが存在、または存在しない組成物（実施例9、比較例8）の光学顕微鏡写真である。

【図5】樹脂成分中のPPEが存在、又は存在しない組成物（実施例9、比較例8）のDSC法によるT_g（ガラス転移温度）の測定結果を示した図である。又、比較の為に難燃剤（FR-2）及び樹脂成分のみのT_gも併せて図示した。

【図1】



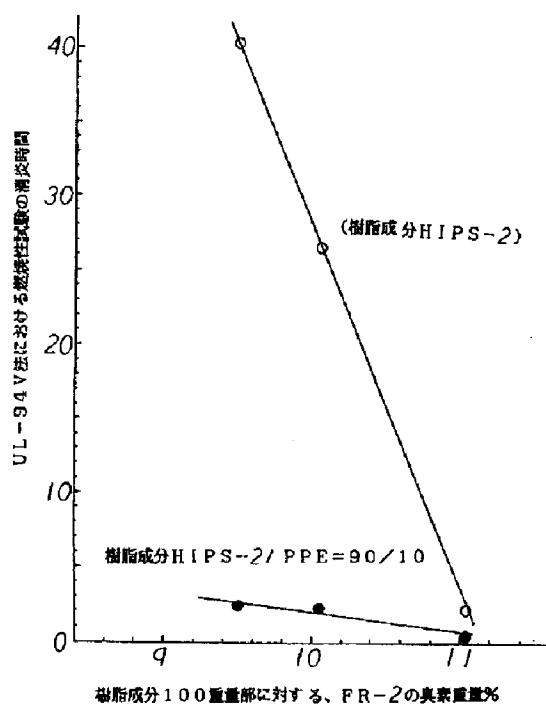
【図2】



(13)

特開平6-345935

【図3】



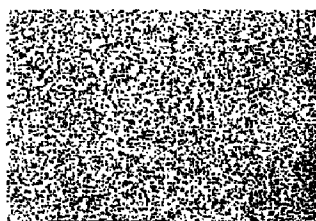
【図4】

5 μ m以上の難燃剤粒子数
比較例8(樹脂成分HIPS-2)

518個/mm²

実施例9

(樹脂成分HIPS-2/PPE=90/10)

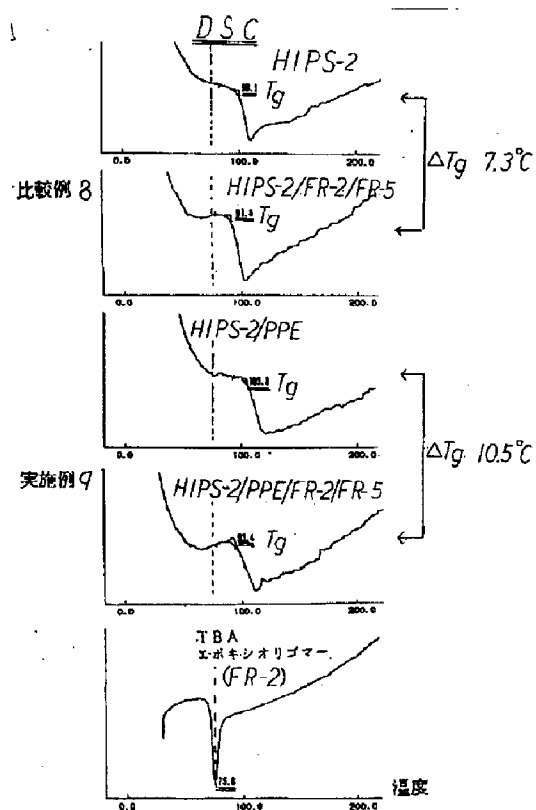
165個/mm²

100 μ m
100 μ m

(14)

特開平6-345935

【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵
C 0 8 L 71:12)

識別記号 片内整理番号 F I

技術表示箇所

*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](A) They are aromatic vinyl resin, (B) polyphenylene ether, and a resin composition that consists of fire retardant containing the (C) organic halogenated compound, An aromatic vinyl system fire retardancy heat-resistant shock resistance resin composition which (B) polyphenylene ether in a resinous principle [(A), (B)] in this constituent contains 15 or less % of the weight, and is characterized by a halogen content being 3 - 15 weight section to this resinous principle 100 weight section.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the fire-resistant outstanding aromatic-vinyl-resin constituent. It is related with the outstanding aromatic-vinyl-resin constituent fire-resistant, heat-resistant, shock-proof, and fluid in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art]Since aromatic vinyl resin is excellent in shock resistance in addition to excelling in a moldability as compared with inorganic substances, such as glass, it is used in many fields including autoparts, household appliance parts, and OA equipment parts, but the use is restricted for the flammability of aromatic vinyl resin.

[0003]As the method of flameproofing of aromatic vinyl resin, adding fire retardant of a halogen system, the Lynn system, and an inorganic system to aromatic vinyl resin carries out, and flameproofing is attained to some extent by a ***** cage and it. However, a close-up of the demand of safety to a fire is taken suddenly in recent years, regulation of the U.S. UL (under rye **-* laboratory) normal-beam-testing burning test to home electronics, OA equipment, etc. is becoming severe with the year, and more advanced flameproofing is demanded. although the method of increasing the quantity of fire retardant as more advanced flameproofing art is known, it is not preferred to use expensive fire retardant in large quantities originally in order to promote generating of poisonous gas, and mechanical properties and a heat-resistant fall for it not to to be not only economical, but. For this reason, development of the technique of carrying out flameproofing of the resin using a small amount of fire retardant as much as possible was desired.

[0004]Conventionally, adding polyphenylene ether is known as a method of controlling the mechanical properties of aromatic vinyl resin, and a heat-resistant fall, and raising fire retardancy. For example, the flame retardant resin composition (JP,63-66261,A) and polyphenylene ether of thermoplastics and brominated flame retardants, such as polyphenylene ether and aromatic vinyl resin, The retardant polymer composition (JP,48-38768,B) with styrene resin, aromatic phosphate, and an aromatic halogenated compound is indicated. However, the polyphenylene ether of the resin composition of this gazette is the main ingredients. Although impact strength and rigidity are excellent, fabricating-operation mobility is remarkably low and industrial use is narrowed.

It is not indicated by this gazette that fire retardancy improves remarkably by combination of the polyphenylene ether of a specific amount and halogen of a specific amount, and mobility, impact strength, and the heat-resistant balance characteristic improve, and it is not even suggested.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]An object [offer of the outstanding aromatic-vinyl-resin constituent fire-resistant, heat-resistant, shock-proof, and fluid] in view of such the actual condition of this invention is for there to be no above problems.

[0006]

[Means for Solving the Problem]This invention persons receive (A) aromatic vinyl resin, as a result of examining wholeheartedly fire-resistant improvement art of aromatic vinyl resin, Holding

heat resistance, shock resistance, and mobility to a surprising thing by putting fire retardant containing (B) polyphenylene ether of a specific amount, and the (C) organic halogenated compound of a specific amount together, raising fire retardancy by leaps and bounds found out becoming possible, and it reached this invention.

[0007]This invention Namely, (A) aromatic vinyl resin, (B) polyphenylene ether, And are a resin composition which consists of fire retardant containing the (C) organic halogenated compound, and (B) polyphenylene ether in a resinous principle [(A), (B)] in this constituent contains 15 or less % of the weight, and this resinous principle 100 weight section is received, An aromatic vinyl system fire retardancy heat-resistant shock resistance resin composition, wherein a halogen content is three to 15 weight section is provided.

[0008]Hereafter, this invention is explained in detail. A resin composition of this invention consists of fire retardant containing (A) aromatic vinyl resin, (B) polyphenylene ether of a specific amount, and the (C) organic halogenated compound of a specific amount. A resinous principle which consists of the above (A) and a (B) ingredient is an ingredient for making the main ingredients of a molding resin composition and playing a role of intensity maintenance of mold goods, and the (C) ingredient is an ingredient for giving fire retardancy to a resinous principle.

[0009]Here, not only as a heat-resistant and shock-proof improver, polyphenylene ether of the (B) ingredient controls a pyrolysis of aromatic vinyl resin of the (A) ingredient, and acts as a fire-resistant auxiliary agent of (C) fire retardant. Since the (B) ingredient contains oxygen, it acts also as a dispersing agent or a compatibilizer of the (C) ingredient by interactions, such as an organic halogenated compound in the polar (C) ingredient, and a hydrogen bond. And it is important for the (B) ingredient among a resinous principle to contain 15 or less % of the weight. (B) If an ingredient exceeds 15 % of the weight, mobility will fall.

[0010]It is important that a halogen content is three to 15 weight section to resinous principle 100 weight section. In less than three weight sections, fire retardancy falls, and on the other hand, if 15 weight sections are exceeded, impact strength will fall. Thus, by using polyphenylene ether of a specific amount, and halogen of a specific amount, it finds out raising fire retardancy substantially for the first time, and came to complete this invention.

[0011]The (A) ingredient of this invention is rubber denaturation aromatic vinyl resin, an aromatic vinyl system thermoplastic elastomer, or rubber nondenaturing aromatic vinyl resin. Rubber denaturation aromatic vinyl resin in the above-mentioned (A) ingredient of this invention, A polymer which a rubber-like polymer distributes to particle state is said into a matrix which consists of a vinylaromatic system polymer. It is obtained by adding this and a copolymerizable vinyl monomer and carrying out the graft polymerization of the monomeric mixture an aromatic vinyl monomer and if needed, with a publicly known mass polymerization method, massive suspension polymerization method, and solution polymerization method or an emulsion polymerization method under existence of a rubber-like polymer.

[0012]As an example of such resin, high impact polystyrene, ABS plastics (acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer), AAS resin (acrylonitrile acrylic rubber styrene copolymer), AES resin (acrylonitrile ethylene-propylene rubber styrene copolymer), etc. are mentioned. Here, said rubber-like polymer requires that glass transition temperature (T_g) should be below -30-degreeC, and if -30 degreeC is exceeded, shock resistance will fall.

[0013]As an example of such a rubber-like polymer, polybutadiene, poly (styrene butadiene), Saturation rubber which hydrogenated diene system rubber and the above-mentioned diene rubbers, such as poly (acrylonitrile butadiene), Acrylic rubbers, such as polyisoprene rubber, chloroprene rubber, and polybutyl acrylate, an ethylene-propylene-diene monomer ternary polymerization object (EPDM), etc. can be mentioned, Especially diene system rubber is preferred and it is more preferred that a rate of cis- one 1 occupied during a butadiene-units chain from a viewpoint of impact strength and thermal stability and four combination is a butadiene series polymer which is 70 % of the weight or more.

[0014]With an aromatic vinyl monomer of an essential ingredient in a monomeric mixture which is polymerized under existence of the above-mentioned rubber-like polymer and in which graft polymerization is possible. For example, styrene, PARAME chill styrene, 2,4-dimethylstyrene,

Core alkylation styrene, such as ethylstyrene, p-tert-butylstyrene, p-chlorostyrene, p-bromostyrene, and 2,4,5-tribromostyrene. Or although it is alpha-alkylation styrene, such as alpha-methylstyrene and alpha-methyl-p-methylstyrene, and styrene is the most preferred, copolymerization of the aromatic vinyl monomer besides the above may be carried out for styrene to a subject.

[0015] More than a kind can introduce a copolymerizable monomer component into an aromatic vinyl monomer if needed as an ingredient of rubber denaturation aromatic vinyl resin. When oil resistance needs to be improved, unsaturated nitrile monomers, such as acrylonitrile and a methacrylonitrile, can be used. And when it is necessary to reduce melt viscosity at the time of a blend, acrylic ester which a carbon number becomes from an alkyl group of 1-8 can be used. When the heat resistance of a resin composition needs to be improved further, copolymerization of the monomers, such as alpha-methylstyrene, acrylic acid, methacrylic acid, a maleic anhydride, and N-substitution maleimide, may be carried out. A content of the above-mentioned vinylaromatic monomer and a copolymerizable vinyl monomer is 0 to 40 % of the weight among a monomeric mixture.

[0016] A rubber-like polymer in rubber denaturation aromatic vinyl resin of this invention is preferred, 5 to 80 % of the weight and especially a desirable monomeric mixture in which 10 to 50 % of the weight and graft polymerization are possible are preferred, and 95 to 20 % of the weight is in 90 to 50% of the weight of a range still more preferably. It becomes impossible to balance the shock resistance of a resin composition made into the purpose, and rigidity out of this range. As for a diameter of a rubber particle of a styrene system polymer, 0.1-5.0 micrometers is preferred, and 0.2-3.0 micrometers is especially preferred for it. Impact strength improves in a mentioned range.

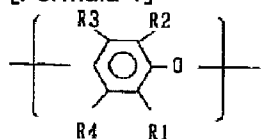
[0017] The above-mentioned aromatic vinyl system thermoplastic elastomer is a block copolymer which consists of an aromatic vinyl unit and a conjugated diene unit, or the block copolymer in which hydrogenation of the above-mentioned conjugated diene unit portion was carried out. Although an aromatic vinyl monomer which constitutes the above-mentioned block copolymer is an aromatic vinyl monomer indicated in explanation of the (A) ingredient and its styrene is the most preferred, it may carry out copolymerization of the aromatic vinyl monomer besides the above for styrene to a subject.

[0018] The conjugated diene monomer which constitutes the above-mentioned block copolymer can mention 1,3-butadiene, isoprene, etc. And a block structure of a block copolymer, When a polymeric block which consists of an aromatic vinyl unit is displayed by S and a polymeric block which consists of conjugated diene and/or its unit by which hydrogenation was carried out is displayed by B, A linear block copolymer of SB and S(BS) n (however, n integer of 1-3), and S (BSB) n (however, n integer of 1-2), and (SB) n X (however, n integer of 3-6.) X is coupling agent residue, such as tetrachlorosilane, a tin tetrachloride, and a poly epoxy compound. It is preferred that it is a star-like (star) block copolymer which is displayed and which makes B portion a connecting center. 2 types of SB, 3 types of SBS, and a 4 type linear block copolymer of SBSB are especially preferred.

[0019] On the other hand, rubber nondenaturing aromatic vinyl resin is aromatic vinyl resin which does not contain a rubber composition in the above-mentioned rubber denaturation aromatic vinyl resin. Polyphenylene ether (it calls for short the following PPE.) of the (B) ingredient of this invention is a homopolymer and/or a copolymer which consist of a bonding unit shown with a following formula.

[0020]

[Formula 1]



[0021] However, R1, R2, R3, and R4 are chosen from the group which consists of hydrogen, hydrocarbon, or a substitution hydrocarbon group, respectively, may be mutually the same or

may differ. As a concrete example of this PPE, it is poly (the copolymer of 2,6-dimethyl- 1,4-phenylene ether, 2,6-dimethylphenol, and 2,3,6-trimethyl phenol, etc. are preferred, and poly (the 2,6-dimethyl- 1, 4-phenylene ether) is preferred especially.). The manufacturing method in particular of this PPE is not limited, and the complex of the cuprous salt by a method given in a U.S. Pat. No. 3,306,874 specification and amine is used as a catalyst, for example, For example, it can manufacture easily by carrying out oxidative polymerization of the 2 and 6 xyleneol, It can manufacture easily by the method indicated in addition to this to a U.S. Pat. No. 3,306,875 specification, a U.S. Pat. No. 3,257,357 specification, a U.S. Pat. No. 3,257,358 specification and JP,52-17880,B, and JP,50-51197,A. As for the reduced viscosity (0.5 g/dl, chloroform fluid, 30 degreeC measurement) of the above PPE used in this invention, it is preferred that it is in the range of 0.20 - 0.70 dl/g, and it is more preferred that it is in the range of 0.30 - 0.60 dl/g. As a means for satisfying the above-mentioned requirements about the reduced viscosity of PPE, adjustment of the catalyst amount in the case of said manufacture of PPE, etc. can be mentioned.

[0022]Fire retardant containing an organic halogenated compound of the (C) ingredient of this invention uses a halogen series flame retardant as an essential ingredient, and contains the Lynn system, an inorganic flame retardant, or a fire-resistant auxiliary agent if needed. The above-mentioned halogen series flame retardant An aromatic halogenated compound, a halogenation epoxy resin, Are halogenated polycarbonate, a halogenated-aromatics vinyl system polymer, halogenation cyanurate resin, halogenation polyphenylene ether, fluororesin, etc., and specifically, Decabromo diphenyloxide, tetra bromine bisphenol A, Oligomer of tetra bromine bisphenol A, a bromine-ized bisphenol system epoxy resin, Bromine-ized bisphenol system phenoxy resin, bromine-ized bisphenol system polycarbonate, They are bromine-ized polystyrene, bromine-ized bridge construction polystyrene, bromine-ized polyphenylene oxide, PORIJ bromine phenylene oxide, decabromodiphenyloxide bisphenol condensate, an ethylene screw tetrabromo phthalimide, halogen-containing phosphoric ester, etc.

[0023]Here, a bromine-ized bisphenol system epoxy resin is especially preferred from a viewpoint of a fluid improved effect and an effect of dispersibility under existence of polyphenylene ether of the (B) ingredient. (C) Phosphorus series flame retardants in an ingredient are ** organophosphorus compound, ** red phosphorus, ** inorganic matter system phosphate, etc.

[0024]The above-mentioned ** organophosphorus compounds are phosphine, phosphine oxide, a BIHOSU fin, phosphonium salt, phosphinate, phosphoric ester, phosphite, etc., for example. More specifically Triphenyl phosphate, methyl NEOBEN chill phosphite, HENTA erythritol diethyldiphosphite, methyl neopentyl phosphonate, Phenyl neopentyl phosphate, pentaerythritol diphenyl diphosphate, They are JISHIKURO pentyl hypo diphosphate, dineopentyl hypophosphite, phenylpyrocatechol phosphite, ethylpyrocatechol phosphate, and JIPIRO catechol hypo diphosphate.

[0025]On mobility and heat-resistant and shock-proof balance, hydroxyl content aromatic system phosphoric ester is preferred, and may use together with an organophosphorus compound which does not contain the above-mentioned hydroxyl especially here. The above-mentioned ** red phosphorus used in this invention, Beforehand the surface other than general red phosphorus Aluminium hydroxide, That by which coating treatment was carried out with a tunic of ***** metal hydroxide from magnesium hydroxide, zinc hydroxide, and titanium hydroxide, That by which coating treatment was carried out with a tunic which consists of metal hydroxide and thermosetting resin which are chosen from aluminium hydroxide, magnesium hydroxide, zinc hydroxide, and titanium hydroxide, Coating treatment was doubly carried out with a tunic of thermosetting resin on liquid membrane of metal hydroxide chosen from aluminium hydroxide, magnesium hydroxide, zinc hydroxide, and titanium hydroxide.

[0026]The above-mentioned ** inorganic matter system phosphate used in this invention has typical ammonium polyphosphate. An inorganic flame retardant in an ingredient (C) Aluminium hydroxide, magnesium hydroxide, Dolomite, a hydrotalcite, calcium hydroxide, barium hydroxide, A hydrate of inorganic metal compounds, such as a hydrate of basic magnesium carbonate, zirconium hydroxide, and tin oxide, They are zinc borate, zinc metaborate, barium metaboric acid,

zinc carbonate, magnesium carbonate, MUKARUSHIUMU, calcium carbonate, barium carbonate, magnesium oxide, molybdenum oxide, zirconium oxide, tin oxide, antimony oxide, red phosphorus, etc. At least one sort of these may use two or more sorts together. Especially in this, a fire-resistant effect is good and what was chosen from a group which consists of magnesium hydroxide, aluminium hydroxide, basic magnesium carbonate, and a hydrotalcite is economically advantageous.

[0027] A fire-resistant auxiliary agent in an ingredient (C) A triazine skeleton content compound, antimonous oxide, They are metallic oxides, such as copper oxide, magnesium oxide, a zinc oxide, molybdenum oxide, iron oxide, manganese oxide, an aluminum oxide, tin oxide, and titanium oxide, silicone resin, such as polydyorganosiloxane, etc. Here, especially as a fire-resistant auxiliary agent of a phosphorus series flame retardant, the above-mentioned triazine skeleton content compound is preferred. As the example, although melamine, MERAMU, a melon, melamine sila nurate, SAKUSHINO guanamine, AJIBO guanamine, methyl guru taro guanamine, melamine phosphate, melamine resin, BT resin, etc. can be mentioned, A viewpoint of volatility-proof to melamine cyanurate is especially preferred.

[0028] When it is required for a resin composition of this invention to give mobility further, the (D) flow improver can be blended. The above-mentioned (D) ingredients are a kind or two sorts or more of flow improvers chosen from copolymerization resin which consists of an aromatic vinyl unit and an acrylic ester unit, phosphoric ester, aliphatic hydrocarbon, higher fatty acid, higher-fatty-acid ester, higher fatty acid amide, high-class fatty alcohol, and metallic soap.

[0029] An aromatic vinyl unit of the above-mentioned copolymerization resin is an aromatic vinyl unit shown in explanation of the (A) ingredient, and an acrylic ester unit is acrylic ester which carbon numbers, such as methyl acrylate and butyl acrylate, become from an alkyl group of 1-8. Here, as for a content of an acrylic ester unit in copolymerization resin, 3 to 40 % of the weight is preferred, and 5 to 20 % of the weight is still more preferred for it. It is preferred that solution viscosity (a MEK solution of 10 % of the weight of resin, measurement temperature of 25 **) which is an index of a molecular weight of the above-mentioned copolymerization resin is 2 - 10cP (centipoise). If solution viscosity has a remarkable fall of impact strength and exceeds 10cP on the other hand in less than 2 cP, a fluid improved effect will fall.

[0030] Phosphoric ester in an ingredient (D) Triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, Phenyl neopentyl phosphate, pentaerythritol diphenyl diphosphate, They are JISHIKURO pentyl hypo diphosphate, ethylpyrocatechol phosphate, JIPIRO catechol hypo diphosphate, resorcinyl diphenyl phosphate, resorcinol screw diphenyl phosphate, etc.

[0031] (D) Aliphatic hydrocarbon system processing aid in an ingredient is a liquid paraffin, native paraffin, micro wax, a polyolefine wax, synthetic paraffin and these partial oxidation things or fluoride, a chloride, etc. (D) Higher fatty acid in an ingredient is unsaturated fatty acid, such as saturated fatty acid, such as caproic acid, hexadecanoic acid, pulmitic acid, stearic acid, phenylstearic acid, and ferron acid, and recinoleic acid, RISHIMBE rye gin acid, and 9-oxy 12 octadecenoic acid, etc.

[0032] Higher-fatty-acid ester in an ingredient (D) Phenylmethyl stearate, Univalent alcohol ester of fatty acid, such as phenylbutyl stearate, And it is univalent alcohol ester of polybasic acid, such as phthalic acid diester of diphenyl phthalate stearyl, Sorbitan monolaurate, sorbitan monostearate, Sorbitan mono- olate, sorbitansesquiolate, a sorbitan trio rate, Polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, Sorbitan ester, such as polyoxyethylenesorbitan monostearate and polyoxyethylene sorbitan mono- olate, Stearic acid monoglyceride, oleic acid monoglyceride, capric acid monoglyceride, Fatty acid ester of glycerin monomers, such as behenic acid monoglyceride, Fatty acid ester of polyglycerin, such as polyglycerin stearic acid ester, polyglycerin oleate, and polyglycerin laurate ester, polyoxyethylene mono- laurate, polyoxyethylene monostearate, It is neopentyl polyol fatty acid ester, such as fatty acid ester which has polyalkylene ether units, such as polyoxyethylene mono- olate, and neopentyl polyol distearic acid ester, etc.

[0033] Higher fatty acid amide in an ingredient (D) Phenyl octadecanamide, Monoamide of saturated fatty acid, such as methylol octadecanamide and methylolbehenic acid amide, Palm-oil-fatty-acid diethanolamide, lauric acid diethanolamide, And it is the N [, such as palm-oil-

fatty-acid diethanolamide and oleic acid diethanolamide,] and N'-2 substitution monoamide etc., Methylenebis (12-hydroxyphenyl) octadecanamide, Ethylene screw octadecanamide, ethylene bis (12-hydroxyphenyl)octadecanamide, It is aromatic system bisamide, such as saturated fatty acid bisamide, such as hexa methylenebis (12-hydroxyphenyl) octadecanamide, and m-xylylene bis (12-hydroxyphenyl)octadecanamide.

[0034](D) Alcohol of stearyl alcohol, cetyl alcohol, etc. univalent in high-class fatty alcohol in an ingredient, Polyhydric alcohol, such as sorbitol and mannitol, and polyoxyethylene dodecyl amine, Arylation ether which is polyoxyethylene BOKUTA decyl amine etc. and has polyalkylene ether units, such as polyoxyethylene arylation ether, further, And polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene tridodecyl ether, Polyoxyethylene cetyl ether, polyoxyethylene stearylether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as polyoxyethylene oleylether, Polyoxyethylene alkyl phenyl ether, such as polyoxyethylene octyl phenyl ether and polyoxyethylene nonylphenyl ether, Polyepichlorohydrin ether, polyoxyethylene bisphenol A ether, It is dihydric alcohol which has polyalkylene ether units, such as polyoxyethylene ethylene glycol, polyoxypropylene bisphenol A ether, and polyoxyethylene polyoxypropylene glycol ether.

[0035](D) Metallic soap in an ingredient is metal salt, such as barium and calcium of higher fatty acid, such as the above-mentioned stearic acid, zinc, aluminum, and magnesium. As for a resin composition of this invention, it is preferred to blend the (C) organophosphorus compound and also to carry out 0-30 weight-section combination of the (D) flow improver if needed so that a halogen content may become 3 - 15 weight section to resinous principle 100 weight section which consists of (A) and a (B) ingredient. In a mentioned range, molding workability (mobility), fire retardancy, and the shock-proof and heat-resistant balance characteristic are excellent here.

[0036]Although a resin composition of this invention is obtained by carrying out melt kneading of each above-mentioned ingredient with a commercial single screw extruder or a twin screw extruder etc., for example, In that case, ultraviolet ray absorbents, such as antioxidants, such as hindered phenol, benzotriazol, and hindered amine, Colorant, such as reinforcing agents, such as lubricant, such as a tin system thermostabilizer, other inorganic systems and a halogen series flame retardant, stearic acid, and zinc stearate, a bulking agent, and glass fiber, a color, and paints, etc. can be added if needed.

[0037]Thus, outstanding mold goods of molding workability (mobility), fire retardancy, heat resistance, and shock resistance are obtained an injection molding machine or by carrying out extrusion molding in a constituent of obtained this invention.

[0038]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention still in detail, thereby, this invention does not receive restriction at all. Measurement in an example and a comparative example was performed using the following methods or measuring apparatus.

[0039](1) The weight mean particle diameter of rubber weight-mean-particle-diameter rubber modified styrene resin asks for the diameter of a butadiene series polymer particle in the transmission electron microscope photograph taken by ultrathin sectioning of the resin composition, and computes it with a following formula.

Weight-mean-particle-diameter = $\sum \text{nickel} \cdot \text{Di}^4 / \sum \text{nickel} \cdot \text{Di}^3$ (nickel is the number of the butadiene series polymer particle whose particle is Di here.)

(2) Add the mixed solvent of 18 ml of methyl ethyl ketone, and 2 ml of methanol to the reduced viscosity etaSP/C rubber modified styrene resin 1g, shake at 25 ** for 2 hours, and centrifuge for 30 minutes at 5 ** and 18000 rpm. It dried, after taking out supernatant liquid and depositing a pitch with methanol.

[0040]Thus, the obtained resin 0.1g was dissolved in toluene, it was considered as the solution of concentration 0.5 g/dl, 10 ml of this solution was put into the canon Fenske type viscosity meter, and this number of solution flowing-down seconds t1 was measured at 30 **. On the other hand, number of flowing-down seconds t0 of pure toluene was independently measured with the same viscosity meter, and it computed with the following expression.

$\text{etaSP/C} = (t1 / t0 - 1) / C$ (C: polymer concentration g/dl)

On the other hand, about reduced viscosity etaSP/c of PPE of the (B) ingredient, 0.1 g was

dissolved in chloroform, and it was considered as the solution of concentration 0.5 g/dl, and measured like the above.

[0041](3) (D) ingredient Copolymerization resin of the solution viscosity (D) ingredient of [copolymerization resin] is dissolved in methyl ethyl ketone (MEK), and a resin solution is produced 10% of the weight. Subsequently, 10 ml of this solution was put into the viscosity meter, and t1 fall second was measured in a 25 °C thermostat. On the other hand already viscosity asked for t0 fall second by the same operation as the above using the known reference solution for viscosity meter proofreading (it produces based on JIS Z8809-1978), and computed the viscosity pipe factor K with the following expression, and solution viscosity was obtained from the product of the number of fall seconds of a polymer solution, and the viscosity pipe factor K. A unit is a centipoise (cP).

[0042]Viscosity pipe factor $K = (\eta_0 d) / (t_0 d_0)$

η_0 : Viscosity (cP) at 25 °C of a reference solution

t_0 : Falling time at 25 °C of a reference solution (sec)

d : density (g/cm³) of 10% of the weight of a polymer solution

d_0 : Density (g/cm³) at 25 °C of a reference solution

(4) It measured at 23 °C by the method based on Izod-impact-strength ASTM-D256. (A V notch, 1 / 8-inch specimen)

(5) It measured by the method based on BIKATTO softening temperature ASTM-D1525, and was considered as the heat-resistant measure.

[0043](6) Melt flow rate (MFR)

It measured by the method based on ASTM-D1238 with the fluid index. It asked on 5 kg of load, and conditions with a melting temperature of 200 °C from the extrusion outlet around for 10 minutes (g / 10 minutes). (7) The VB (Vertical Burning) method based on fire-resistant UL-94 estimated. (1/8-inch specimen)

(8) Thermolytic behavior (thermo gravity balance examination)

Using Shimadzu thermal analysis apparatus DT-40, temperature up was carried out to 550 °C by a part for 10 °C/under the air current, and the thermolytic behavior was measured.

[0044]Here, let pyrolysis starting temperature be a turning point where weight loss starts rapidly. On the other hand, let catabolic rate of a resinous principle be the weight loss per °C of the pure resinous principle except additive agents, such as fire retardant, in the temperature range between degradation starting temperatures and the temperature to which the weight loss after it becomes slow.

(9) It carried out with the glass-transition-temperature Tg differential scanning calorimetry (DSC). Using Shimadzu thermal analysis apparatus DT-40, under the nitrogen air current, temperature up of the 5-mg sample was carried out, and, specifically, it was measured by a part for 10 °C/. Difference ΔT_g of Tg of a resinous principle and Tg of a constituent performed the judgment of compatibility. That is, the larger one of ΔT_g of the interaction of a resinous principle and a flame retardant composition is large, and compatibility is excellent.

[0045]Each ingredient used by the example and a comparative example used the following.

(**) Rubber denaturation aromatic vinyl resin (A ingredient)

** Rubber denaturation aromatic vinyl resin (HIPS-1)

Polybutadiene (2 joint weight ratio =33/[cis- one 1, the 4 combination / transformer 1, the 4 combination / vinyl 1, and] 49/18)/polystyrene =10/90 (weight ratio), Weight mean particle diameter of rubber Rubber denaturation aromatic vinyl resin (Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make HIPS-1 is called) which is 2.0 micrometers and reduced viscosity η_{sp}/c 0.75 dl/g was used.

[0046]** Rubber denaturation aromatic vinyl resin (HIPS-2)

Polybutadiene (2 joint weight ratio =95/[cis- one 1, the 4 combination / transformer 1, the 4 combination / vinyl 1, and] 2/3)/polystyrene =12.3/87.7 (weight ratio), Weight mean particle diameter of rubber Rubber denaturation aromatic vinyl resin (Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make HIPS-2 is called) which is 1.3 micrometers and reduced viscosity η_{sp}/c 0.79 dl/g was used.

[0047]** Aromatic vinyl system thermoplastic elastomer (TPE)

A commercial styrene thermoplastic elastomer [Styrene / butadiene block copolymer (40/60 weight ratio) Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make] was used. (TPE is called)

**** Rubber nondenaturing aromatic vinyl resin [Polystyrene (GPPS)]**

Commercial polystyrene (the weight average molecular weight 270,000, number average molecular weight 120,000) [(made by Asahi Chemical Industry Co., Ltd.) (GPPS is called henceforth)] was used.

[0048](**) It has a manufacture oxygen entrainment mouth of polyphenylene ether (PPE:B ingredient) at the reaction machine pars basilaris ossis occipitalis, After nitrogen replaces enough the inside of the reaction machine made from stainless steel which has a coil for cooling, and an impeller with an inside, bromination — 8.75 kg of 2,6-xyenols were dissolved in the mixed solvent of the 2nd copper 54.8g, 1110 g of di-n-butylamine and 20 l. of toluene, 16 l. of n-butanol, and 4 l. of methanol, and it taught the reaction machine. Oxygen was continuously blown into the inside of a reaction opportunity, agitating, and the polymerization was performed for 180 minutes, controlling an internal temperature at 30 **. The polymer which deposited was filtered after the end of a polymerization. Methanol / chloride mixed liquor was added to this, and the residual catalyst in polymer was decomposed, after washing enough using methanol further, it dried, and powdered polyphenylene ether was obtained (PPE is called). Reduced viscosity etaSP was 0.55 dl/g.

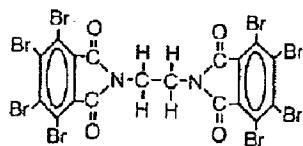
[0049](**) Fire retardant (C ingredient)

**** Ethylene screw tetrabromo phthalimide (FR-1)**

Commercial brominated flame retardants [Product [made by Ethyl Chemicals] trade name Saytex BT-93 (67 % of the weight of bromine contents)] (FR-1 is called) was used.

[0050]

[Formula 2]

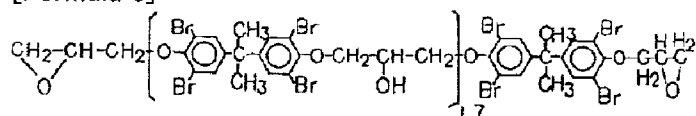


[0051]** Tetrabromobisphenol A epoxy oligomer (FR-2)

Commercial brominated flame retardants molecular weight by [Tohto Kasei Co., Ltd. 1600 trade-name YDB-408(51 % of the weight of bromine contents)(FR-2 is called)] was used.

[0052]

[Formula 3]

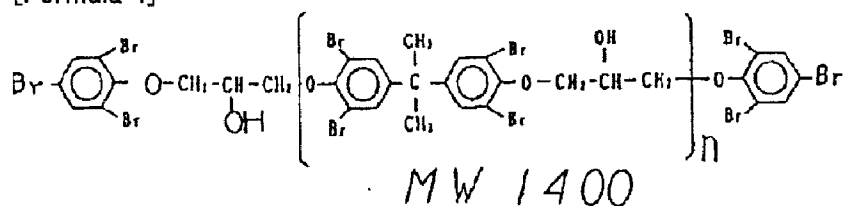


[0053]** Denaturation tetrabromobisphenol A epoxy oligomer (FR-3)

Commercial brominated flame retardants molecular weight by [Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 1400 end closure type trade name ***** EC-14(59 % of the weight of bromine contents)(FR-3 is called)] was used.

[0054]

[Formula 4]



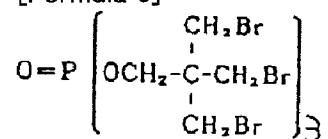
[0055]** Bromine-ized phosphoric ester (FR-4)

As commercial brominated flame retardants, it is tris (tribromo neopentyl) phosphate. [trade

name CR900 made from Daihachi Chemical industry (FR(71 % of the weight of bromine contents)-4 is called)) was used.

[0056]

[Formula 5]



[0057]** Antimonous oxide (FR-5)

As a fire-resistant auxiliary agent, it is commercial antimonous oxide. [Dowa Mining Co., Ltd. make trade name AntimonyBloom 100A(FR-5 is called)] was used.

(**) Flow improver (D ingredient)

** Phosphoric ester (triphenyl phosphate: TPP)

Commercial aromatic phosphoric ester [Product [made from Daihachi Chemical industry] and trade name TPP (TPP is called)] was used.

[0058]** Liquid paraffin (MO)

The commercial liquid paraffin was used. (MO is called)

** Copolymerization resin (BAS)

As butyl acrylate 13.6 weight section, styrene 66.4 weight section, ethylbenzene 20 weight section, and a chain transfer agent, as t-dodecyl mercaptan 0.15 weight section and an initiator, 1,1 The mixed liquor of - bis(tert-butyl peroxide)-3, 3, and 5-trimethylcyclohexane 0.03 weight section was continuously supplied to the complete-mixing type reactor with a capacity of 2.1 l. at 1.2 l./hour in speed, and it polymerized at 140 **. Polymerization liquid was continuously led to the extrusion machine with a vent, removed the unreacted monomer and the solvent under the conditions of 260 ** and 40Torr, carried out cooling solidification of the polymer continuously, and obtained copolymerization resin (BAS is called) of particle state. Solution viscosity was 2.7cP and the resin composition of this was 14 % of the weight of butyl acrylate units, and 86 % of the weight of styrene units. (A resin composition ratio is based on a proton ***** spectral method.)

[0059]

[example 1-4 comparative-example 1 - 6] It mixed mechanically by the weight ratio (bromine content / FR-5=67/33 regularity) given in Table 1, and HIPS-1/GPPS/PPE/FR-1/FR-5/TPP was fused for 7 minutes at the melting temperature of 250 **, and the number of rotations of 50 rpm using the Oriental energy machine factory lab PURASUTO mill. However, since the melting temperature of PPE was high, after fusing GPPS/PPE at 300 ** first, the remaining ingredients were fused on the above conditions using it.

[0060]Thus, the specimen of 1/8-inch thickness was produced by hot press from the obtained resin composition, and BIKATTO softening temperature, Izod impact strength, MFR, and fire-resistant evaluation were performed. The result is shown in Table 1 and drawing 1. The thermolytic behavior of the constituent (Example 1 or the comparative example 1) in which PPE does not exist or exist in a resinous principle was shown in drawing 1. Pyrolysis temperature is 336 ** and 333 **, respectively.

On the other hand, the catabolic rate of a resinous principle is 0.73 and 0.95 % of the weight/**, respectively.

Therefore, when PPE exists, it turns out that the pyrolysis of aromatic vinyl resin is controlled and fire retardancy improves.

[0061]

Example 1, 2, 5-8 comparative-example 2, [4, 7] In the constituent which does not exist or exist, PPE examined the addition dependency of fire retardant (FR-1/FR-5) in the resinous principle. The same experiment as Example 1 was repeated except changing HIPS-1/GPPS/PPE/FR-1/FR-5/TPP into a weight ratio (bromine content / FR-5=67/33 regularity) given in Table 2. The result is shown in Table 2 and drawing 2.

[0062]According to Table 2 and drawing 2, even if it falls the addition of fire retardant in the

constituent in which PPE exists into a resinous principle, it turns out that a fire-resistant fall is slow.

[0063]

[example 9-11 comparative-example 8 - 10] In the constituent which does not exist or exist, PPE examined the addition dependency of fire retardant (FR-2/FR-5) in the resinous principle. The same experiment as Example 1 was repeated except changing HIPS-2/GPPS/PPE/FR-2/FR-5/TPP, or BAS into a weight ratio (bromine content / FR-5=67/33 regularity) given in Table 3. The result is shown in Table 3, drawing 3, drawing 4, and drawing 5.

[0064]According to Table 3 and drawing 3, even if it falls the addition of fire retardant in the constituent in which PPE exists into a resinous principle, it turns out that a fire-resistant fall is slow. According to the optical microscope photograph of drawing 4, the dispersibility of fire retardant of the constituent (Example 9, the comparative example 8) in which PPE does not exist or exist in a resinous principle is understood that the constituent in which PPE exists is better. Especially the fire retardant particle number of not less than 5 micrometers is 165 or 518 pieces/mm², respectively.

It is guessed that PPE is acting as a compatibilizer of fire retardant.

[0065]And Tg of the constituent (comparative example 8) using HIPS-2 as a resinous principle from the measurement result of the glass transition temperature (Tg) by the DSC method of drawing 5, It turns out to difference deltaTg with Tg of HIPS-2 being 7.3 ** that deltaTg at the time of using HIPS-2/PPE (example 9) as a resinous principle is 10.5 **. From this fact, the constituent of the shift of Tg by fire retardant (FR-2) addition in which PPE existed is larger, and the interaction of PPE and fire retardant (FR-2) is suggested.

[0066]From the above result, PPE controlled the pyrolysis of styrene resin, and considered it as the compatibilizer by interactions, such as a hydrogen bond of the hydroxyl group of bromination epoxy system fire retardant or an epoxy group, and oxygen of PPE, it acted, and these two effects proved that a fire-resistant improved effect is revealed.

[0067]

[example 12-14 comparative example 11] The same experiment as Example 1 was repeated except changing HIPS-2/GPPS/TPE/PPE/FR-3/FR-4/FR-5/MO into a weight ratio given in Table 4. The result is shown in Table 4.

[0068]

[Table 1]

例	(A) 芳香族ビニル樹脂		(B) ポリフェニレンエーテル PPE	(C) 難燃剤			(D) 流動性向上剤 TPP	燃焼性 1/8 インチ			MFR g/10 分	アイソット衝撃強さ kgcm/cm	ビカット軟化温度 °C
	ゴム変性 HIPS-I	ゴム非変性 GPS		有機ハロゲン 添加量	FR-I 臭素重量%	難燃剤 FR-5		消炎時間 (秒) 平均	火種の最大	UL 94 判定			
実施例 1	85.7	4.3	10	11.25	7.64	3.75	0	3.1	10.0	無	0.6	5.2	114.9
比較例 1	100	0	0					17.4	35.1	有	2.0	5.4	106.4
実施例 2	85.7	4.3	10					3.9	10.0	無	1.2	4.9	105.6
比較例 2	100	0	0					17.3	46.4	有	3.9	5.4	96.6
実施例 3	78.6	6.4	15	13.5	9.05	4.5	4	1.2	3.1	無	0.7	5.0	109.9
比較例 3	71.4	8.6	20					0.5	2.1	無	0.1 以下	6.1	113.2
実施例 4	92.9	2.1	5					0.4	1.2	無	2.9	3.7	98.9
比較例 4	100	0	0					7.0	17.2	有	4.2	4.5	96.2
比較例 5	92.9	2.1	5	2.98	2	0.99	4	45.1	80.3	有	2.8	6.0	98.8
比較例 6				25.36	17	8.45		1.5	2.1	無	2.9	1 以下	98.6

* HB : UL-94VB法において、V-0、V-1、V-2のいずれのランクンにも該当しないことを示す。

[0069]

[Table 2]

例	(A) 芳香族ビニル樹脂		(B) ポリフェニレンエーテル PPE	(C) 難燃剤			(D) 流動性向上剤 TPP	燃焼性			1/8 インチ UL 94 判定	MFR g/10 分	アイソックト衝撃強さ kJ/cm	ヒカト軟化温度 °C	
	ゴム変性 HIPS-I	ゴム非変性 GPS		有機ハロゲン 添加量	FR-I 重量%	難燃剤 FR-5		平均	最大	消費時間 (秒)					火種の 滴下
実施例 2				11.25	7.54	3.75	3.4	3.9	10.0	無	V-0	1.2	4.9	105.6	
実施例 5	85.7	4.3	10	13.5	9.05	4.5	4.0	0.8	2.7	無	V-0	1.5	4.5	103.1	
実施例 6				15.0	10.05	5.0	4.5	0.5	1.0	無	V-0	1.5	4.3	103.6	
比較例 2				11.25	7.54	3.75	3.4	17.3	46.4	有	HB*	3.9	5.4	96.6	
比較例 4	100	0	0	13.5	9.05	4.5	4.0	7.0	17.2	有	V-2	4.2	4.5	95.2	
比較例 7				15.0	10.05	5.0	4.5	1.3	2.1	無	V-0	4.0	4.4	94.5	
実施例 1				11.25	7.54	3.75		3.1	10.0	無	V-0	0.6	5.2	114.9	
実施例 8	85.7	4.3	10	13.5	9.05	4.5	0	1.0	2.4	無	V-0	0.6	4.7	115.6	
実施例 9				15.0	10.05	5.0		1.1	3.2	無	V-0	0.6	4.4	115.6	

* HB : UL-94 VB法において、V-0、V-1、V-2のいずれのランクにも該当しないことを示す。

[0070]
[Table 3]

例	(A) 芳香族ビニル樹脂		(B) ポリフエニレンエーテル PPE	(C) 難燃剤			(D) 流動性向上剤 (共重合樹脂) BAS	燃焼性 1/8 インチ				MFR g/10 分	アイゾット耐圧強さ kg/cm ² /cm	ビカソト軟化温度 ℃
	ゴム変性 HIPS-2	ゴム非変性 GPPS		有機ハロゲン添加量	FR-2	難燃剤 FR-5		消炎時間 (秒) 最大	火種の炎下	UL 94 判定				
実施例 9	85.7	4.3	10				0	2.4	8.4	無	V-0	1.5	8.5	109.4
比較例 8	100	0	0	19.71	10.05	4.95	0	26.3	48.2	有	HB*	3.9	6.0	100.7
比較例 9	90	0	0				10	6.4	22.3	無	V-1	10.6	3.3	96.3
実施例 10	85.7	4.3	10				0	2.5	9.7	無	V-0	1.9	7.5	108.6
比較例 10	100	0	0	18.63	9.5	4.68	0	40.3	74.7	有	HB*	5.1	6.3	100.7
実施例 11	77.1	3.9	9	17.65	9.0	4.43	10	2.6	10.0	無	V-0	3.4	5.8	106.1

* HB : UL-94 VB法において、V-0、V-1、V-2のいずれのラングンにも該当しないことを示す。

[0071]

[Table 4]

例	(A) 芳香族ビニル樹脂			(B) ポリフェニレンエーテル PPE	(C) 難燃剤			(D) 流動性向上剤 MO	燃焼性 1/8 インチ			MFR g/10 分	アイゾット衝撃強さ kgcm/cm	ヒカソット軟化温度 °C
	ゴム変性 HIPS-2	ゴム非変性 GPPS	熱可塑性 ST-TPB		添加量	有機ハロゲン	難燃剤 FR-5		消火時間 (秒) 平均	火種の 滴下	UL 94 判定			
比較例 11	47.5	47.5	5	0					7.2	11.5	無	10.1	8.6	96.8
実施例 12	45	45	5	5	FR-3/FR-4 =19/2		5	5	2.3	6.8	無	6.3	9.1	100.1
実施例 13	43	43	5	9	12.63				2.2	4.9	無	3.1	10.0	103.4
実施例 14	41	41	5	13					1.3	3.1	無	1.2	11.1	108.2

[0072]

[Effect of the Invention] Even if the constituent of this invention reduces conventional fire retardant, it is a resin composition which has advanced fire retardancy and was excellent in mobility, heat resistance, and shock resistance. This constituent is suitable for household appliance parts, OA equipment parts, etc., and the role played in these industrial worlds is large.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a figure showing the thermolytic behavior of the resin composition of Example 1 (resinous principle HIPS-1/PPE = 90/10) and the comparative example 1 (resinous principle HIPS-1). A vertical axis and a horizontal axis show the weight and temperature of a constituent, respectively.

[Drawing 2]In the constituent in which PPE does not exist or exist in a resinous principle, it is a figure showing the addition dependency of fire retardant (FR-1/FR-3). A vertical axis and a horizontal axis show bromine weight % of FR-1 to the resolution time of the inflammability test in the UL-94V method, and resinous principle 100 weight section, respectively.

[Drawing 3]In the constituent in which PPE does not exist or exist in a resinous principle, it is a figure showing the addition dependency of fire retardant (FR-2/FR-3). A vertical axis and a horizontal axis show bromine weight % of FR-2 to the resolution time of the inflammability test in the UL-94V method, and resinous principle 100 weight section, respectively.

[Drawing 4]It is an optical microscope photograph of the constituent (Example 9, the comparative example 8) in which PPE does not exist or exist in a resinous principle.

[Drawing 5]PPE in a resinous principle is a figure showing the measurement result of Tg (glass transition temperature) by the DSC method of the constituent (Example 9, the comparative example 8) which does not exist or exist. Tg of only fire retardant (FR-2) and a resinous principle was also collectively illustrated for comparison.

[Translation done.]

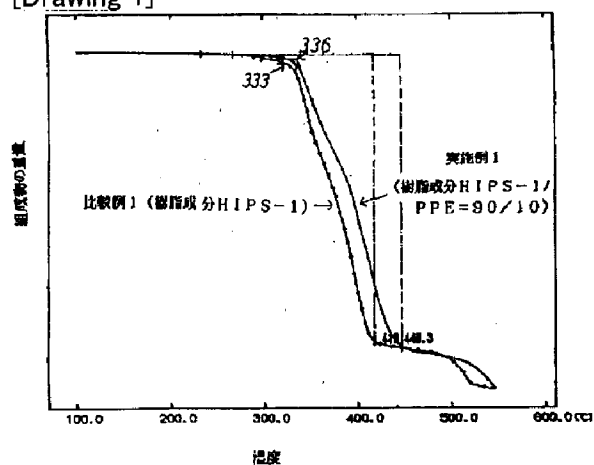
* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

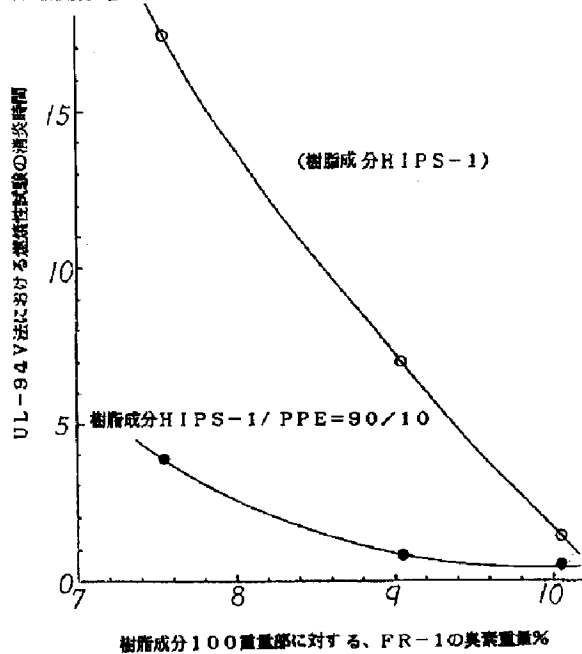
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

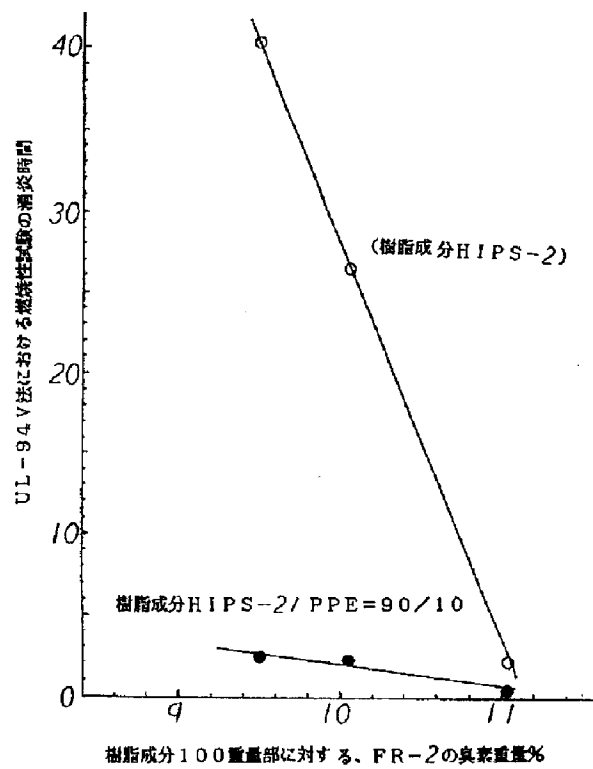
[Drawing 1]



[Drawing 2]



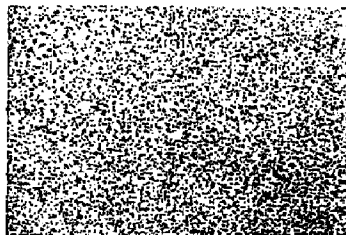
[Drawing 3]



[Drawing 4]

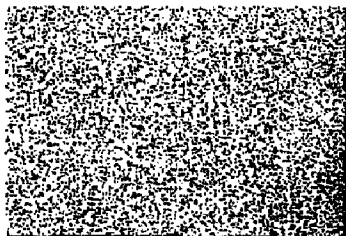
5 μm 以上の 難燃剤粒子数

比較例 8 (樹脂成分HIPS-2)

518個/mm²

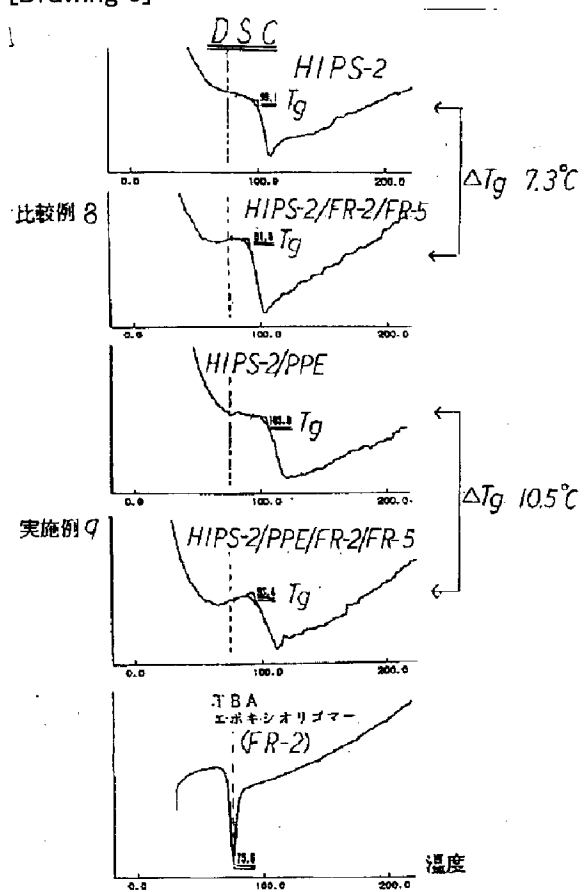
実施例 7

(樹脂成分HIPS-2/PPE=90/10)

165個/mm²

100 μm

[Drawing 5]



[Translation done.]

